

13. 9. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

JP04/11595

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 8 月 1 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 9 3 8 6 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 9 3 8 6 2]

出 願 人
Applicant(s): 大 見 忠 弘
 日 本 ゼ オ ン 株 式 有 限 公 司
 東 京 エ レ ク ト ロ ニ ッ ク 株 式 有 限 公 司

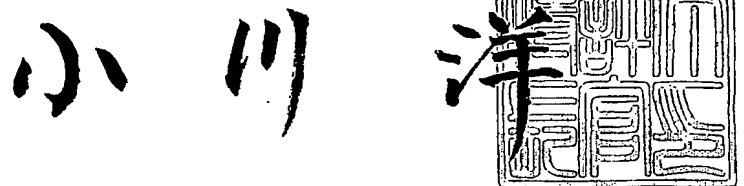
REC'D 04 NOV 2004

WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office



【書類名】 特許願
【整理番号】 M-1142
【提出日】 平成15年 8月15日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07C 19/08
【発明者】
 【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋 2 - 1 - 1 7 - 3 0 1
 【氏名】 大見 忠弘
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内
 【氏名】 杉本 達也
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内
 【氏名】 山田 俊郎
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内
 【氏名】 田中 公章
【特許出願人】
 【識別番号】 000205041
 【氏名又は名称】 大見 忠弘
【特許出願人】
 【識別番号】 000229117
 【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100071272
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 後藤 洋介
【選任した代理人】
 【識別番号】 100077838
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 池田 憲保
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 012416
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0303948

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

不飽和フッ素化炭素化合物からなり、水素原子含有化合物量が 90 重量 ppm 以下のプラズマ CVD 用ガス。

【請求項 2】

水分含有量が 3 重量 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のプラズマ CVD 用ガス。

【請求項 3】

前記不飽和フッ素化炭素化合物が、オクタフルオロシクロペンテン、オクタフルオロー 2-ペンテンまたはヘキサフルオロー 1, 3-ブタジエンである請求項 1～2 に記載のプラズマ CVD 用ガス。

【請求項 4】

水素原子含有化合物を含有する不飽和フッ素化炭素化合物を、焼成した吸着剤に接触させることを特徴とする請求項 1～3 記載の CVD 用ガスの製造方法。

【請求項 5】

請求項 1～3 記載のガスを用いてプラズマ CVD を行う工程を有する絶縁膜形成方法。

【請求項 6】

不飽和フッ素化炭素化合物からなり、水素原子の含有量が 1×10^{-3} 原子% 以下であることを特徴とするプラズマ CVD 用ガス。

【請求項 7】

不飽和フッ素化炭素化合物からなり、水分含有量が 0.5 重量 ppm 以下であることを特徴とするプラズマ CVD 用ガス。

【請求項 8】

請求項 7 において、水分含有量が 0.1 重量 ppm 以下であることを特徴とするプラズマ CVD 用ガス。

【書類名】明細書

【発明の名称】プラズマCVD用ガス

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置の製造分野において有用なプラズマCVD用ガスに関する。さらに詳しくは、水分などの水素原子含有化合物を低減した不飽和フッ素化炭素化合物から成るプラズマCVD用ガス、その製造方法および該ガスを絶縁膜形成用のプラズマCVD用ガスとして使用する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体デバイスの高集積化が進展するに伴い、多層配線の技術が重要になってきている。特に、多層配線構造においては、高集積度半導体装置の動作の高速化、消費電力の低下および低発熱化等を目的として、同一配線層内の隣り合う配線間に存在する層間絶縁膜の幅を狭め、かつ上下の配線層間の層間絶縁膜の厚さを薄くすることによる配線間容量の低減が求められている。

【0003】

このような高集積度半導体装置の配線間容量の低減方法として、層間絶縁膜への低誘電率材料の適用が有効である。低誘電率材料としては、酸化シリコンにフッ素を含ませたSiOF系や、アルキル基等の有機成分を有するシリカ、あるいはシロキサン含有液を熱硬化することにより形成される有機SOG (Spin-On Glass) などの無機系材料や、フッ素化炭素系化合物を原料にしたプラズマCVD法によるフッ素化アモルファスカーボンなどの有機系材料が開発されている。

【0004】

特に、最近では上記フッ素化炭素系化合物を原料にしたプラズマCVDの研究が活発に行われている。例えば、特許文献1ではヘキサフルオロー1,3-ブタジエンまたは、ヘキサフルオロー2-ブチンを原料にして、プラズマCVD法によりフッ素化アモルファスカーボンの絶縁膜を形成し、それぞれ比誘電率が、2.1または2.5の膜を得ている。

【0005】

また、特許文献2では、さまざまな不飽和フッ素化炭素化合物が成膜ガスとして用いられているが、膜密度および膜の表面粗さについての検討がされているだけである。さらに、特許文献3では、高純度のオクタフルオロシクロペンテンを用いたプラズマCVDにより、比誘電率が2.4の膜を得ている。

【0006】

しかしながら、これら従来のプラズマCVD用ガスを用いた方法では、高集積度半導体装置の配線間容量低減に十分な効果がある比誘電率が小さい層間絶縁膜を得ることが出来なかった。

【0007】

さらに、半導体装置を製造する場合、プラズマCVD法により得られた層間絶縁膜を有する半導体素子に加熱処理を行なう。その際に腐食性ガスが発生し、半導体素子に悪影響を及ぼすことが問題となっていた。

【特許文献1】特開平9-237783号公報

【特許文献2】特開2002-220668号公報

【特許文献3】特開2000-332001号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、比誘電率が小さな層間絶縁膜を製造するのに用いられるプラズマCVD用ガス、および、それを用いた絶縁膜形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を加えたところ、プラズマCVD用ガス中の水素原子含有化合物の存在量が、プラズマCVD法により形成した膜の性能に大きく影響を及ぼすこと、およびプラズマCVD用ガス中の水素原子含有化合物量を抑えることにより、形成した膜の加熱処理時の腐食性ガス発生が抑制されることを見出し本発明を完成するに至った。

【0010】

かくして本発明によれば、不飽和フッ素化炭素化合物からなり、水素原子含有化合物量が90重量ppm以下であるプラズマCVD用ガスが提供される。

【0011】

なお、水分含有量が3重量ppm以下であることが好ましい。

【0012】

そして、不飽和フッ素化炭素化合物が、オクタフルオロシクロペンテン、オクタフルオロ-2-ペンチンまたはヘキサフルオロ-1, 3-ブタジエンであることが特に好ましい。

【0013】

さらに、プラズマCVD用ガスは、水素原子含有化合物を含有する不飽和フッ素化炭素化合物を焼成した吸着剤に接触させて製造することが好ましい。

【0014】

また、本発明によれば、上記ガスを用いてプラズマCVDを行なう工程を有する絶縁膜形成方法が提供される。

【発明の効果】

【0015】

本発明のプラズマCVD用ガスを用いて、プラズマCVDを行なうことにより、高集積度半導体装置の配線間容量低減に十分な効果がある比誘電率が小さな層間絶縁膜を再現性良く形成可能となるとともに、半導体装置の製造工程で該プラズマCVD用ガスで形成した層間絶縁膜を有する半導体素子に加熱処理しても腐食性ガスの発生がない顕著な効果を得ることが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明のプラズマCVD用ガスは、不飽和フッ素化炭素化合物からなり、水素原子含有化合物量が90重量ppm以下であることを特徴とする。

【0017】

本発明のプラズマCVD用ガスとして使用する不飽和フッ素化炭素化合物は、炭素原子およびフッ素原子のみから構成され、二重結合又は三重結合を有する化合物をいう。その炭素数は好ましくは2~7、より好ましくは2~5、さらに好ましくは4~5、特に好ましくは5である。該不飽和フッ素化炭素化合物の具体例としては、テトラフルオロエチレンなどの炭素数が2である不飽和フッ素化炭素化合物；ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロプロピン、テトラフルオロシクロプロペンなどの炭素数が3の不飽和フッ素化炭素化合物；ヘキサフルオロ-2-ブチン、ヘキサフルオロ-1-ブチン、ヘキサフルオロシクロブテン、ヘキサフルオロ-1, 3-ブタジエン、ヘキサフルオロ-（1-メチルシクロプロペン）、オクタフルオロ-1-ブテン、オクタフルオロ-2-ブテンなどの炭素数が4の不飽和フッ素化炭素化合物；オクタフルオロ-1-ペンチン、オクタフルオロ-2-ペンチン、オクタフルオロ-1, 3-ペンタジエン、オクタフルオロ-1, 4-ペンタジエン、オクタフルオロシクロペンテン、オクタフルオロイソプレン、ヘキサフルオロビニルアセチレン、オクタフルオロ-（1-メチルシクロブテン）、オクタフルオロ-（1, 2-ジメチルシクロプロペン）などの炭素数が5の不飽和フッ素化炭素化合物；ドデカフルオロ-1-ヘキセン、ドデカフルオロ-2-ヘキセン、ドデカフルオロ-3-ヘキセン、デカフルオロ-1, 3-ヘキサジエン、デカフルオロ-1, 4-ヘキサジエン、デカフルオロ-1, 5-ヘキサジエン、デカフルオロ-2, 4-ヘキサジエン、デカフルオロシクロヘキセン、ヘキサフルオロベンゼン、オクタフルオロ-2-ヘキシン、オクタフ

ルオロー 3-ヘキシエン、オクタフルオロシクロ 1, 3-ヘキサジエン、オクタフルオロシクロ 1, 4-ヘキサジエンなどの炭素数が 6 の不飽和フッ素化炭素化合物；ウンデカフルオロー 1-ヘプテン、ウンデカフルオロー 2-ヘプテン、ウンデカフルオロー 3-ヘプテン、ドデカフルオロシクロヘプテンなどの炭素数が 7 の不飽和フッ素化炭素化合物；が挙げられるが、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロプロピン、テトラフルオロシクロプロペン、ヘキサフルオロー 2-ブチン、ヘキサフルオロー 1-ブチン、ヘキサフルオロシクロブテン、ヘキサフルオロー 1, 3-ブタジエン、ヘキサフルオロー (1-メチルシクロプロペン)、オクタフルオロー 1-ブテン、オクタフルオロー 2-ブテン、オクタフルオロー 1-ペンチン、オクタフルオロー 2-ペンチン、オクタフルオロー 1, 3-ペンタジエン、オクタフルオロー 1, 4-ペンタジエン、オクタフルオロシクロペンテン、オクタフルオロイソブレン、ヘキサフルオロビニルアセチレン、オクタフルオロー 1-メチルシクロブテン、オクタフルオロー 1, 2-ジメチルシクロプロペンが好ましく、ヘキサフルオロー 2-ブチン、ヘキサフルオロー 1-ブチン、ヘキサフルオロシクロブテン、ヘキサフルオロー 1, 3-ブタジエン、ヘキサフルオロー (1-メチルシクロプロペン)、オクタフルオロー 1-ブテン、オクタフルオロー 2-ブテン、オクタフルオロー 1-ペンチン、オクタフルオロー 2-ペンチン、オクタフルオロー 1, 3-ペンタジエン、オクタフルオロー 1, 4-ペンタジエン、オクタフルオロシクロペンテン、オクタフルオロイソブレン、ヘキサフルオロビニルアセチレン、オクタフルオロー (1-メチルシクロブテン)、オクタフルオロー (1, 2-ジメチルシクロプロペン) がより好ましく、オクタフルオロー 2-ペンチン、オクタフルオロー 1, 3-ペンタジエン、オクタフルオロシクロペンテンがさらに好ましく、オクタフルオロー 2-ペンチン、オクタフルオロシクロペンテンが特に好ましく、オクタフルオロー 2-ペンチンがとりわけ好ましい。

【0018】

本発明のプラズマ CVD 用ガスは、不飽和フッ素化炭素化合物を通常 90 重量%以上、好ましくは 95 重量%以上、さらに好ましくは 99 重量%以上、特に好ましくは 99.9 重量%以上含有する。なお、本発明のプラズマ CVD 用ガスは、本発明の目的を阻害しない範囲で別種のプラズマ CVD 用ガスや希釈ガスを含有することもできるが、不飽和フッ素化炭素化合物以外の成分を含有しないことが好ましい。

【0019】

本発明において、水素原子含有化合物とは、プラズマ CVD 用ガス中に存在する水素原子を有する有機化合物、および水などの水素原子を有する無機化合物を意味する。

【0020】

本発明のプラズマ CVD 用ガス中の水素原子含有化合物量は 90 重量 ppm 以下、より好ましくは 70 重量 ppm 以下、さらに好ましくは 50 重量 ppm 以下、特に好ましくは 10 重量 ppm 以下である。また、本発明のプラズマ CVD 用ガス中の水分含有量は 3 重量 ppm 以下が好ましく、1 重量 ppm 以下がさらに好ましく、0.5 重量 ppm 以下が特に好ましい。具体的な例を上げると、水素原子の含有量が 1×10^{-3} 原子% 以下であるプラズマ CVD ガスを使用した場合、成膜された膜中の水素の量を 3 原子% 以下に抑えることができた。この場合におけるプラズマ CVD ガス中の水素原子化合物の量を水分量であらわすと、0.5 重量 ppm (水素原子の含有量の計算値は 1.17×10^{-3} 原子% である) である。このことから、プラズマ CVD ガス中の水分量は 0.5 重量 ppm 以下が好ましく、0.1 重量 ppm 以下であることがより望ましいことが判明した。

【0021】

プラズマ CVD 用ガス中に水素原子含有化合物が存在すると、プラズマ CVD 法により形成された膜中に水素原子が取り込まれる。この水素原子の存在により、膜の比誘電率の上昇、膜形成の再現性の低下、膜を加熱処理したときの腐食性ガスの発生等が起きる。プラズマ CVD 法により形成した膜を層間絶縁膜として使用して半導体装置を製造する場合、層間絶縁膜を有する半導体素子に加熱処理を行う工程が幾つもあるため、フッ化水素の発生は半導体素子そのものに大きな影響を及ぼしてしまう。したがって、プラズマ CVD

用ガス中の水素原子含有化合物量を上記範囲に制御すれば、比誘電率を下げたり、膜形成の再現性を良くしたり、半導体素子に悪影響を及ぼすフッ化水素の発生を防止する効果がある。

【0022】

なお、プラズマCVD用ガス中の水素原子含有化合物量は、例えば、水素原子を有する有機化合物についてはガスクロマトグラフィー質量分析計により求め、水分についてはカルフィッシャー水分計により求めることが出来る。

【0023】

水素原子を有する有機化合物の低減方法としては吸着材により除去する、蒸留して低減する、あるいは化学反応により別の沸点差の大きい化合物に変換してから蒸留するなどの方法を適宜選択することができるが吸着剤による除去が好ましい。水分についても、吸着剤による方法が好適に用いられる。水素原子を有する有機化合物の低減に用いられる吸着剤としては、分子ふるい効果を有するゼオライト、モレキュラーシーブス3A、モレキュラーシーブス4A、モレキュラーシーブス5A、モレキュラーシーブス13Xや、その他ゼオライト、アルミナ、アルミナゲル、シリカ、シリカゲル、活性炭を挙げることができる。活性炭も木炭、ヤシ殻炭、パーム核炭、素灰などを原料とする植物質系、泥炭、亜炭、褐炭、瀝青炭、無煙炭などを原料とする石炭系などの中から適宜選択して使用することができる。水分の低減に用いられる吸着剤としては、分子ふるい効果による吸着除去剤として良く使用されるモレキュラーシーブス3A、モレキュラーシーブス4A、モレキュラーシーブス5A、モレキュラーシーブス13Xや、アルミナなどを挙げることができるが、除去性能の観点及び前記水素原子を有する有機化合物の低減も同時に行なうことができることから、モレキュラーシーブス13Xの使用が好ましい。また、これらの吸着剤は、水素原子含有化合物の除去能力向上の観点から、使用前にヘリウムなどの不活性ガス雰囲気下で通常100℃以上、好ましくは200℃以上、特に好ましくは300℃で焼成し活性化してから用いることが好ましい。なお、吸着剤の焼成時間は、通常5時間以上、好ましくは10時間以上である。

【0024】

さらに、吸着剤の使用量は、処理すべき水素原子含有化合物を含有する不飽和フッ素化炭素化合物100重量部当たり、好ましくは5～100重量部、特に好ましくは10～30重量部である。吸着剤の使用量が少なすぎると、水素原子含有化合物の除去が不十分となる傾向があり、吸着剤の使用量が多すぎると、製造コストが高くなる。

【0025】

また、水素原子含有化合物を含有する不飽和フッ素化炭素化合物と、上記吸着剤との接触方法は、該不飽和フッ素化炭素化合物の入った容器に吸着剤を投入して放置する浸漬法、吸着剤を充填した管に該不飽和フッ素化炭素化合物をガス状または液状で流して接触させる流通式などのいずれの方法でも良く該不飽和フッ素化炭素化合物の性質に合わせて適宜選択することができる。

【0026】

なお、水素原子含有化合物を含有する不飽和フッ素化炭素化合物を得る方法としては、オクタフルオロシクロペンテンを例にとると、特開平9-95458号公報に記載されているように、1,2-ジクロロヘキサフルオロシクロペンテンを窒素気流下、ジメチルホルムアミド中でフッ化カリウムと反応させながら、反応器に装備した精留塔から生成物を抜き出すことにより、純度99.8～99.98%のものが得られる。こうして得られたオクタフルオロシクロペンテンを高段数を有する精留塔にて精密蒸留を行って、水分が30重量ppm程度のものが得ることができる。

【0027】

また、オクタフルオロ-2-ペンテンを例にとると、公知の方法、もしくは本発明者らの出願に係る方法により製造することができる。本発明者らの出願に係る特願2001-342791によれば、2,3-ジヒドロデカフルオロペンタンと熔融水酸化カリウムを接触させて、生成するガス状化合物を冷却したトラップ内に捕集し、捕集された粗生成物

を精留塔にて精密蒸留することにより、純度 99.9% 以上のオクタフルオロ-2-ペンチンが得られる。精密蒸留の際に、留分は冷却したトラップ内に捕集され、水分 20 重量 ppm 程度のものが得られる。

【0028】

また、本発明のプラズマ CVD 用ガス中には、微量ガス成分である窒素ガスと酸素ガスが存在する場合もあるが、窒素ガスと酸素ガスの合計量は、プラズマ CVD 用ガスの重量基準で 30 重量 ppm 以下が好ましい。

【0029】

なお、本発明のプラズマ CVD 用ガスは、任意の容器に充填して半導体の製造工程などのプラズマ反応に供される。なお、プラズマ反応を行なう際に、本発明のプラズマ CVD 用ガスは、通常、プラズマ CVD 装置の中で、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノンなどの不活性ガスとともに供給される。これらの不活性ガスは、プラズマ CVD 用ガス希釈効果並びにプラズマの電子温度および電子密度を変化させる効果を有することから、プラズマ反応中のラジカルおよびイオンのバランスを制御して、適正な成膜条件を得ることが可能となる。プラズマ CVD 装置の中における不活性ガスの供給量は、本発明のプラズマ CVD 用ガス 1 モルに対して、通常、2~100 モル、好ましくは 5~20 モルである。

【0030】

本発明のプラズマ CVD 用ガスを用いる CVD とは、プラズマ放電により不飽和フッ素化炭素化合物を活性化させて、イオン、ラジカルなどの活性種を発生させ、被処理物表面にフルオロカーボンのポリマー膜を形成せしめることを言う。ポリマー膜が形成される工程は必ずしも明確ではないが、電離解離条件下において、イオン、ラジカル種の発生とともに、不飽和フッ素化炭素化合物の重合、開環反応等さまざまな反応が複雑に関与しているものと考えられる。被処理物は特に限定されないが、半導体製造分野、電気電子分野および精密機械分野に用いられる物品、あるいは機能面から言えば、絶縁性、撥水性、耐腐食性、耐酸性、潤滑性、反射防止等が要求される物品や部材表面である。その中でも、特に、半導体装置の製造工程における絶縁膜および絶縁材料層の形成、並びに有機エレクトロルミネセンス素子の保護膜の形成に特に好適に使用される。その具体例としては、アルミニウム、銅またはタングステン金属配線上における層間絶縁膜、素子を保護するパッシベーション膜の形成などが挙げられる。プラズマ CVD の手法としては、例えば特開平 9-237783 号公報に記載の方法などを用いることができる。プラズマ発生条件は、通常、平行平板の上部電極（シャワーヘッド）に印加する高周波電力 10 W~10 kW、被処理物温度 0~500℃、反応室圧力 0.0133 Pa~13.3 kPa の条件が採用される。堆積する膜の厚さは、通常、0.01~10 μm の範囲である。プラズマ CVD に用いる装置としては、平行平板型 CVD 装置が一般的であるが、マイクロ波 CVD 装置、ECR-CVD 装置、誘導結合プラズマ（ICP）CVD 装置、および高密度プラズマ CVD 装置（ヘリコン波式、高周波誘導式）を用いることができる。

【実施例】

【0031】

以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってその範囲を限定されるものではない。なお、特に断りが無い限り、実施例および比較例中の「部」、「%」、および「ppm」はそれぞれ、「重量部」、「重量%」、および「重量 ppm」を意味する。

【0032】

また、以下の実施例および比較例における分析条件は下記のとおりである。

【0033】

(分析条件 1) ガスクロマトグラフィー分析（以下、「GC 分析」と略す。）

装置：ヒューレットパッカード社製 HP 6890

カラム：Ultra Alloy⁺-1 (s)

（長さ 50 m、内径 0.25 mm、膜厚 1.5 μm）

カラム温度：10 分間 80℃ に固定、その後 20 分間で 200℃ に昇温

インジェクション温度: 200℃
キャリアーガス: ヘリウム (流量 1 ml/分)
検出器: FID
内部標準物質: n-ブタンで行った。

【0034】

(分析条件2) ガスクロマトグラフィー質量分析 (以下、「GC-MS分析」と略す。)

[ガスクロマトグラフィー部分]

装置: ヒューレットパッカード社製 HP-6890
カラム: Frontier Lab Ultra ALLOY⁺-1 (s)
60m×I.D. 0.25mm、0.4 μm df
カラム温度: -20℃
キャリアーガス: ヘリウム

[質量分析計部分]

装置: ヒューレットパッカード社製 5973 NETWORK
検出器: EI型 (加速電圧: 70 eV)

(分析条件3) カールフィッシャー水分分析 (以下、「KF分析」と略す。)

装置: 平沼産業製: AQ-7
発生液: ハイドラナール アクアライトRS
対極液: アクアライトCN
検出限界: 0.5 ppm

[実施例1]

窒素気流下、滴下ロート、精留塔、温度計および攪拌装置を備えた四つ口フラスコにフッ化カリウム30部およびN,N-ジメチルホルムアミド47部を仕込んだ。精留塔塔頂部に備え付けられたジムロート冷却器に-20℃の冷媒を流し、精留塔の大気開放ラインに留分トラップを設けて、0.5時間かけてフラスコ内の温度を135℃に上げた。

【0035】

フラスコ内温度が135℃に到達後、17.1部/時間の速度で滴下ロートから1, 2-ジクロロ-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン50.2部を滴下して反応を開始した。反応開始から1.5時間経過した時、塔頂部の温度が生成物の沸点(27℃)に安定したのを確認して、留分の抜き出しを開始した。留分の抜き出し開始から3時間は0.105部/時間の留出速度で抜き出し、その後、塔頂部の温度が27℃から徐々に上昇し始めるまでの時間(留分の抜き出し開始から5時間)は、0.105部/時間以下の留出速度で留分の抜き出しを行ない、オクタフルオロシクロペンテン38.2部を得た。収率は87.8%、GC分析で求めた純度は99.82%であった。

【0036】

次に、得られたオクタフルオロシクロペンテン38.24部及び沸騰石をガラス製丸底フラスコに仕込み、フラスコを理論段数55段のスルザーバック精留塔に取り付けた。蒸留塔上部のコンデンサーには5℃の冷却水を循環させ、丸底フラスコをオイルバスに浸し、65℃で1時間全還流させた。そして、還流比40:1で留分を抜き出し、受器に捕集したところオクタフルオロシクロペンテンが34.5部得られた。収率は90.2%、GC分析で求めた純度は99.98%であった。

【0037】

また、市販のモレキュラーシーブス13Xに、ヘリウム雰囲気下、350℃で12時間の焼成処理を施したものを用意した。

【0038】

次に、得られたオクタフルオロシクロペンテン34.5部をステンレス製容器に入れ、上記焼成処理を施したモレキュラーシーブス13Xを5.4部加え一晩放置した後、オクタフルオロシクロペンテンを孔径0.05 μmのフィルターを通過させながらステンレス製シリンダーに移した。シリンダーをバルブを介して真空ラインに繋ぎ、ステンレス製シリンダーを液体窒素で冷却して凍結脱気を3回実施し、プラズマCVD用ガスを得た。シ

リンダー内のプラズマCVD用ガスをGC-MS分析したところ水素原子を有する有機化合物は検出されなかった(0 ppm)。また、シリンダー内のプラズマCVD用ガスをKF分析したところ水分は検出限界以下であった。

【0039】

[実施例2]

ハステロイ製オートクレープに、市販のペレット状水酸化カリウム(85%品)394部と、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン(三井デュポンフロロケミカル製)300部を仕込んだ。内容物をよく攪拌して200℃、7.5時間反応させた。オートクレープを冷却後、捕集用トラップと真空ポンプを接続した。次に真空ポンプを運転し、オートクレープを減圧にすることにより反応混合物を留出させて、液体窒素で冷却したトラップへ捕集した。捕集物の収量は182.5部であった。これをGC分析すると、オクタフルオロ-2-ペンチン、1, 1, 1, 2, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロ-2-ペンテン(以下、「反応中間体A」と略す。)、1, 1, 1, 3, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロ-2-ペンテン(以下、「反応中間体B」と略す。)、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタンを含んでいた。仕込んだ原料基準の目的物の収率は20.6%、反応中間体A及びBの合計収率は44.2%であった。

【0040】

次に、ガラス製丸底フラスコに、得られた捕集物182.5部(オクタフルオロ-2-ペンチンの含有量は26.6%、反応中間体AおよびBの合計含有量は67.2%)を東科精器製KS型蒸留塔(理論段数35段)を用いて常圧で精留を行った。蒸留塔塔頂部の冷媒温度は-5~-10℃に、留分トラップは-78℃に保った。この精留により、純度99.6%のオクタフルオロ-2-ペンチン留分(沸点5℃)を15.0部、純度99.9%のオクタフルオロ-2-ペンチン留分(沸点5℃)を9.4部、純度99.8%の反応中間体AおよびBの留分(沸点29℃)を89.5部得た。

【0041】

そして、得られた純度99.6%のオクタフルオロ-2-ペンチン留分15.0部および純度99.9%のオクタフルオロ-2-ペンチン留分9.4部を混合して再度、東科精器製KS型蒸留塔(理論段数35段)を用いて常圧にて精留を行った。精留の結果、純度99.99%のオクタフルオロ-2-ペンチン留分(沸点5℃)が13.0部得られた。

【0042】

また、市販のモレキュラーシーブス13Xに、ヘリウム雰囲気下、350℃で12時間の焼成処理を施したものを用意した。

【0043】

さらに、得られたオクタフルオロ-2-ペンチン留分(沸点5℃)13.0部をステンレス製容器に入れ、上記焼成処理を施したモレキュラーシーブス13Xを2.6部加え一晚放置した後、オクタフルオロ-2-ペンチンを孔径0.05μmのフィルターを通過させながらステンレス製シリンダーに移した。シリンダーをバルブを介して真空ラインに繋ぎ、ステンレス製シリンダーを液体窒素で冷却して凍結脱気を3回実施し、プラズマCVD用ガスを得た。シリンダー内のプラズマCVD用ガスをGC-MS分析したところ水素原子を有する有機化合物は検出されなかった(0 ppm)。また、シリンダー内のプラズマCVD用ガスをKF分析したところ水分は検出限界以下であった。

【0044】

[比較例1]

ヘリウム雰囲気下に350℃で12時間焼成したモレキュラーシーブス13Xを5.4部使用する代わりに、市販のモレキュラーシーブス13Xをそのまま2.7部使用した以外は、実施例1と同様にして実験を行ないステンレス製シリンダーに入れたプラズマCVD用ガスを得た。シリンダー内のプラズマCVD用ガスをGC-MS分析したところ水素原子を有する有機化合物の合計量は、プラズマCVD用ガス重量基準で150ppmであった。また、シリンダー内のプラズマCVD用ガスをKF分析したところ水分はプラズマCVD用ガス重量基準で5ppmであった。

【0045】

[比較例2]

ヘリウム雰囲気下に350℃で12時間焼成したモレキュラーシーブス13Xを2.6部使用する代わりに、未処理のモレキュラーシーブス13Xを2.6部使用した以外は、実施例1と同様にして実験を行ないステンレス製シリンダーに入れたプラズマCVD用ガスを得た。シリンダー内のプラズマCVD用ガスをGC-MS分析したところ水素原子を有する有機化合物はモノフルオロアセチレン、ペンタフルオロエタン、1,1-ジヒドロテトラフルオロペンテン、3,3,3-トリフルオロプロピンの4種類がそれぞれ20.5%、3.5%、20%、56%の割合で存在し、その合計量はプラズマCVD用ガスの重量基準で130ppmであった。また、シリンダー内のプラズマCVD用ガスをKF分析したところ水分はプラズマCVD用ガスの重量基準で6ppmであった。

【0046】

[実施例3]

実施例1で製造したプラズマCVD用ガスを使ってプラズマCVDによる成膜を実施した。

【0047】

基板として一部アルミ蒸着したシリコン酸化膜ウェハを用い、プラズマCVD装置として平行平板型プラズマCVD装置を用い、そして実施例1で製造したプラズマCVD用ガスを使用して、次の条件により絶縁膜のプラズマCVDを実施した。プラズマCVD用ガスの流量:40sccm、アルゴンの流量:400sccm、圧力:250mTorr, RF出力(周波数13.56MHz):400W、基板温度:260℃。

【0048】

上記条件で処理した基板上に厚さ0.5μmの膜を得た。この膜はボイドの発生もなく緻密で均一であり、基板への密着性も良好であった。膜の比誘電率は2.2であり、成膜したシリコンウェハを真空容器内に置き、減圧下400℃で加温処理を行っても、フッ化水素の発生は認められなかった。

【0049】

[実施例4]

プラズマCVD用ガスを実施例2で製造したものに代える以外は、実施例3と同様に実験を行ない基板上に厚さ0.4μmの膜を得た。この膜はボイドの発生もなく緻密で均一であり、基板への密着性も良好であった。膜の比誘電率は1.8であり、成膜したシリコンウェハを真空容器内に置き、減圧下400℃で加温処理を行っても、フッ化水素の発生は認められなかった。

【0050】

[比較例3]

プラズマCVD用ガスを比較例1で製造したものに代える以外は、実施例3と同様に実験を行ない基板上に厚さ0.5μmの膜を得た。この膜はボイドの発生もなく緻密で均一であり、基板への密着性も良好であった。膜の比誘電率は2.4であった。しかしながら、成膜したシリコンウェハを真空容器内に置き、減圧下400℃で加温処理を行ったところ、GC-MS分析によりフッ化水素の発生が認められた。

【0051】

[比較例4]

プラズマCVD用ガスを比較例2で製造したものに代える以外は、実施例3と同様に実験を行ない基板上に厚さ0.4μmの膜を得た。この膜はボイドの発生もなく緻密で均一であり、基板への密着性も良好であった。膜の比誘電率は2.0であった。しかしながら、成膜したシリコンウェハを真空容器内に置き、減圧下400℃で加温処理を行ったところ、GC-MS分析によりフッ化水素の発生が認められた。

【0052】

実施例3～4および比較例3～4の結果を表1に示す。表1より、本発明の製造方法により不飽和フッ素化炭素化合物からなり、水素原子含有化合物量が90ppm以下のプラ

ズマCVD用ガスが得られていることがわかる。また、本発明のプラズマCVD用ガスを用いた実施例3～4は、CVDにより生成した膜の比誘電率が低減され、かつ腐食性ガスであるフッ化水素の生成が抑制出来ていた。

【表1】

	フッ素化炭素化合物	水素原子を有する有機化合物量	水分	水素原子含有化合物量	比誘電率	HFガス発生の有無
実施例3	オクタフルオロシクロペンテン	0ppm	0.5ppm以下	0.5ppm以下	2.2	無し
実施例4	オクタフルオロ-2-ペンテン	0ppm	0.5ppm以下	0.5ppm以下	1.8	無し
比較例3	オクタフルオロシクロペンテン	150ppm	5ppm	155ppm	2.4	有り
比較例4	オクタフルオロ-2-ペンテン	130ppm	6ppm	136ppm	2.0	有り

(注)水分の検出限界は、0.5ppm

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 高集積度半導体装置の配線間容量低減に十分な効果がある比誘電率が小さな層間絶縁膜を再現性良く形成可能、かつ半導体装置の製造工程において半導体素子を加熱処理しても腐食性ガスの発生がない層間絶縁膜が形成可能な新規プラズマ C V D 用ガスを提供する。

【解決手段】 不飽和フッ素化炭素化合物からなり、水素原子含有化合物量が合計で 9 0 p p m 以下であるプラズマ C V D 用ガスを提供する。また、該プラズマ C V D 用ガスにおいては、水分含有量が 3 p p m 以下であることが好ましい。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届
【整理番号】 M-1142
【提出日】 平成16年 8月10日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-293862
【承継人】
【識別番号】 000219967
【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社
【承継人代理人】
【識別番号】 100071272
【弁理士】
【氏名又は名称】 後藤 洋介
【選任した代理人】
【識別番号】 100077838
【弁理士】
【氏名又は名称】 池田 憲保
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 012416
【納付金額】 4,200円

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 2 9 3 8 6 2
受付番号	5 0 4 0 1 3 5 3 2 8 7
書類名	出願人名義変更届
担当官	小野木 義雄 1 6 1 6
作成日	平成 1 6 年 9 月 1 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【承継人】

【識別番号】	000219967
【住所又は居所】	東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号
【氏名又は名称】	東京エレクトロン株式会社

【承継人代理人】

申請人

【識別番号】	100071272
【住所又は居所】	東京都港区西新橋 1 - 4 - 1 0 第 3 森ビル 後 藤池田特許事務所

【氏名又は名称】	後藤 洋介
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100077838
【住所又は居所】	東京都港区西新橋 1 - 4 - 1 0 第 3 森ビル 後 藤池田特許事務所

【氏名又は名称】	池田 憲保
----------	-------

特願 2 0 0 3 - 2 9 3 8 6 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 0 5 0 4 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	宮城県仙台市青葉区米ヶ袋 2 - 1 - 1 7 - 3 0 1
氏 名	大見 忠弘

特願 2 0 0 3 - 2 9 3 8 6 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 2 9 1 1 7]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 2 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号
氏 名	日本ゼオン株式会社

特願 2 0 0 3 - 2 9 3 8 6 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 1 9 9 6 7]

1. 変更年月日	2 0 0 3 年 4 月 2 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号
氏 名	東京エレクトロン株式会社